

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-247409

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.CI.

F23C 11/00

F23K 5/12

F23L 15/00

F27D 17/00

(21)Application number : 08-000005

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 04.01.1996

(72)Inventor : SUZUKI HIROYUKI

NISHIMURA KOJI

IIIDA HIROSHI

(30)Priority

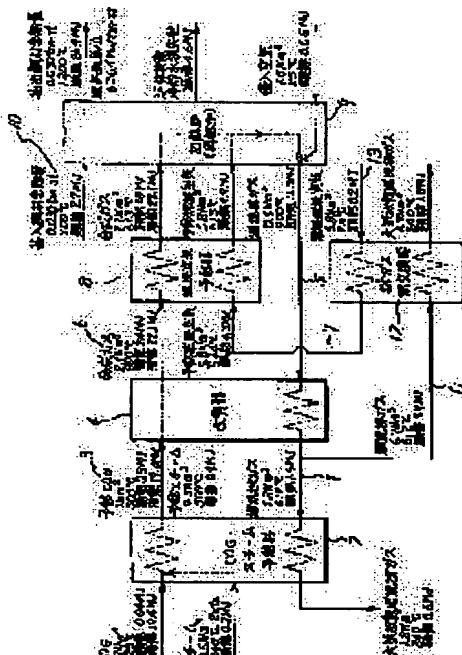
Priority number : 07 1867 Priority date : 10.01.1995 Priority country : JP

## (54) EXHAUST GAS SENSIBLE HEAT RECOVERING METHOD OF HEATING FURNACE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To recover sensible heat of high-temperature exhaust gas efficiently without diluting it with air by a method wherein fuel gas, to which water vapor is added, is introduced onto a modification catalyst layer, heated by the exhaust gas of combustion, while the gas is preheated by effecting the heat exchange of the exhaust gas of combustion, which has heated the modification catalyst layer.

CONSTITUTION: Mixture gas, produced by adding water vapor to fuel COG, is preheated in a counter-flow type heat exchange 2 by the exhaust gas 1 of a heating furnace and is introduced into a modifying device 4. The modifying reaction of the mixture gas 3 is generated while passing through a catalyst filling layer while the amount of heat, necessary for the reaction, is supplied from the exhaust gas 5 of heating furnace, flowing through the outside of a tube and having a temperature of 900° C. The fuel COG and the water vapor are changed into modified gas 6, including the latent heat of combustion, at the outlet side of the modifier while heat exchange between the modified gas 6 and precombustion air 7 is effected in the heat exchanger 8 to unify the heat and supply it to a reheating furnace 9 to burn it by a burner. Exhaust gas 5, discharged out of the modifying device 4, is divided into exhaust gas 1 and exhaust gas 11 while the exhaust gas 11 preheats the normal temperature combustion air 13 for the heating furnace through an exhaust gas heat exchanger 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-247409

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 府内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| F 23 C 11/00              | 301  |        | F 23 C 11/00 | 301    |
| F 23 K 5/12               |      |        | F 23 K 5/12  |        |
| F 23 L 15/00              |      |        | F 23 L 15/00 | A      |
| F 27 D 17/00              | 101  |        | F 27 D 17/00 | 101A   |

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全10頁)

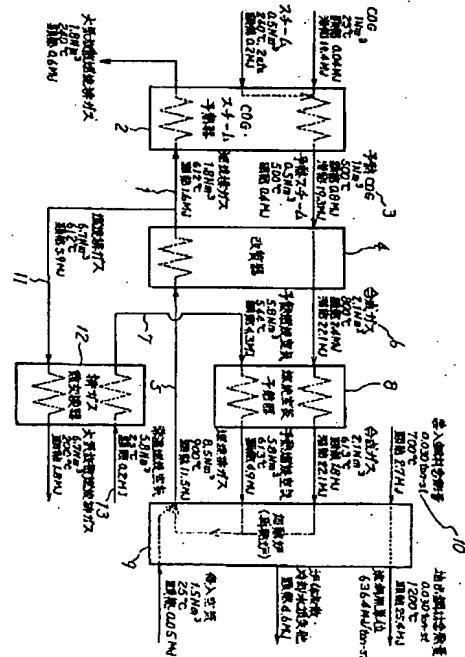
|             |                |         |   |
|-------------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平8-5         | (71)出願人 | 000006655<br>新日本製鐵株式会社<br>東京都千代田区大手町2丁目6番3号 |
| (22)出願日     | 平成8年(1996)1月4日 | (72)発明者 | 鈴木 啓之<br>千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内      |
| (31)優先権主張番号 | 特願平7-1867      | (72)発明者 | 西村 幸次<br>千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内      |
| (32)優先日     | 平7(1995)1月10日  | (72)発明者 | 飯田 洋<br>千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内       |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)        | (74)代理人 | 弁理士 椎名 強 (外1名)                              |

(54)【発明の名称】 加熱炉の排ガス顯熱回収方法

## (57)【要約】

【課題】 加熱炉の排ガス顯熱回収量を増加して燃料原単位を削減する。

【解決手段】 600～1500°Cの加熱炉排ガスの顯熱を、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質する際の吸熱反応により改質ガスの燃焼潜熱量として回収・蓄積し、改質ガスを燃焼する際に加熱炉内で放出することにより、排ガスの顯熱を加熱炉で循環再利用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料ガスと酸素含有ガスを加熱炉で混合、燃焼する際の排ガス顕熱を回収する方法において、加熱炉の600～1500°Cの燃焼排ガスで加熱した改質触媒層に水蒸気を添加した燃料ガスを流通させ、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質して水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする改質ガスを得、改質触媒層を加熱した前記燃焼排ガスをさらに熱交換して酸素含有ガスを予熱した後、熱回収した燃焼排ガスを排出し、前記改質ガスと予熱した酸素含有ガスを混合して加熱炉で燃焼させることを特徴とする加熱炉の排ガス顕熱回収方法。

【請求項2】 コークス炉ガス、LPG、天然ガスの少なくとも1種を主成分とする燃料ガスと、酸素含有ガスを製鉄所の加熱炉または熱処理炉で混合、燃焼する際の排ガス顕熱を回収する方法において、加熱炉の600～1500°Cの燃焼排ガスで加熱した改質触媒層に、水蒸気を添加した前記燃料ガスを流通させ、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質して水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする1100°C未満の改質ガスを得、改質触媒層を加熱した前記燃焼排ガスをさらに熱交換して酸素含有ガスを予熱した後、熱回収した燃焼排ガスを排出し、前記改質ガスと予熱した酸素含有ガスを混合して加熱炉で燃焼させることを特徴とする加熱炉の排ガス顕熱回収方法。

【請求項3】 燃焼排ガスで改質触媒層を間接加熱することを特徴とする請求項1または請求項2記載の加熱炉の排ガス顕熱回収方法。

【請求項4】 燃焼排ガスで改質触媒層を直接加熱し、燃焼排ガス顕熱を改質触媒層に蓄熱し、該蓄熱熱量をもって水蒸気を添加した燃料ガスを予熱すると同時に水蒸気改質することを特徴とする請求項1または請求項2記載の加熱炉の排ガス顕熱回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は燃料ガスと酸素含有ガスを混合、燃焼する加熱炉において、600～1500°Cの加熱炉燃焼排ガスの顕熱を回収する方法に関するものである。本発明の具体的な利用分野は製鉄所の熱間圧延工程、厚板・形鋼・棒鋼・線材・钢管・薄板・電磁鋼板の製造工程および鍛造工程における鋼材加熱炉および熱処理炉である。その他の利用分野としては各種金属溶融炉、廃棄物溶融処理炉が挙げられる。

## 【0002】

【従来の技術】 加熱炉の従来の排ガス顕熱回収方法は、排ガスと空気の熱交換による燃焼用空気を予熱する方法、または蓄熱体を用いて、蓄熱時に燃焼炉の排ガス顕熱を該蓄熱体に蓄熱し、燃焼時には燃焼用空気を該蓄熱体を通して予熱する蓄熱型交番燃焼方法があった。製鉄所の加熱炉の例では700～900°Cの排ガスをシェル

10

20

30

40

50

アンドチューブ式熱交換器のシェル部に導入し、燃焼空気をチューブ部に流通させて400～600°Cに予熱する。熱交換器から大気に放散される排ガス温度は400～600°Cに低下し、排ガス顕熱の30～60%が回収される。回収された熱エネルギーは空気顕熱として加熱炉で循環再利用されるため、空気予熱を行わない場合に比べて加熱炉燃料原単位を20～30%低減できる。すなわち空気予熱温度が100°C上昇するごとに約5%の燃料原単位削減が可能となっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の空気予熱だけの排ガス顕熱回収では、排ガスの大気放散温度は400～600°Cと依然として高い。大気放散する排ガス温度を200°C付近にまで低下させることが本発明の第一の課題である。本発明が解決しようとする第二の課題は、空気予熱用熱交換器の耐熱限界を超える高温の加熱炉排ガスの処理に関する課題である。例えば製鉄所の熱間圧延工程の加熱炉である再熱炉では、近年、鋼片を高温で再熱炉に装入する熱片装入と呼ばれる操業方法が普及し、このため排ガス温度が従来の700°C前後から900°C以上に高温化した。熱片装入は、前工程の鋼片鋳造設備から再熱炉までの輸送距離、輸送時間を短縮し、場合によっては保温カバーを設けるなどして、輸送中に鋼材から大気へ放散される固体顕熱ロスを抑え、再熱炉に700～800°Cの熱鋼片を装入する方法である。従来の再熱炉では鋼材を常温から1200°Cまで加熱していたが、熱片装入により700～800°Cから1200°Cへの加熱で済むようになったため、再熱炉での使用燃料は従来に比べ30～40%削減された。

【0004】 しかし、鋼材装入温度の上昇に伴って炉内雰囲気温度、排ガス温度が上昇し、空気予熱用熱交換器を構成する金属材料の耐熱限界を超える高温排ガスが、再熱炉から排出されるケースが頻出している。空気予熱用熱交換器の耐熱温度は、使用材料により700°Cから900°Cまでばらつきがある。空気予熱用熱交換器を保護するためには、再熱炉から空気予熱用熱交換器に至る排ガス流路に空気吹込み装置を設け、再熱炉出側の高温排ガスを、空気予熱用熱交換器の耐熱温度以下に空気で希釈・冷却する。この後に空気予熱による排ガス顕熱回収を行う。すなわち空気でいったん冷却した排ガスから熱回収するという、非合理的な熱回収を行っている。また、排ガス顕熱回収効率の向上のため燃料ガスを排ガス顕熱で予熱する方法は、燃料ガス温度が300°C以上となると燃料ガス中の炭化水素および一酸化炭素が熱分解して炭素が析出してしまい、燃料ガスの熱量が低下するとともに燃料配管内に炭素（煤）が付着堆積して閉塞させる危険がある。本発明はこの問題を解決するため、900°C以上の排ガスの顕熱を、空気希釈なしに、効率的に回収する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するため、

(1) 燃料ガスと酸素含有ガスを加熱炉で混合、燃焼する際の排ガス頭熱を回収する方法において、加熱炉の600～1500°Cの燃焼排ガスで加熱した改質触媒層に、水蒸気を添加した燃料ガスを流通させ、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質して水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする改質ガスを得、改質触媒層を加熱した前記燃焼排ガスをさらに熱交換して酸素含有ガスを予熱した後、熱回収した燃焼排ガスを排出し、前記改質ガスと予熱した酸素含有ガスを混合して加熱炉で燃焼させることを特徴とする。

【0006】(2) コークス炉ガス、LPG、天然ガスの少なくとも1種を主成分とする燃料ガスと、酸素含有ガスを製鉄所の加熱炉または熱処理炉で混合、燃焼する際の排ガス頭熱を回収する方法において、加熱炉の600～1500°Cの燃焼排ガスで加熱した改質触媒層に、水蒸気を添加した前記燃料ガスを流通させ、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質して水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする1100°C未満の改質ガスを得、改質触媒層を加熱した前記燃焼排ガスをさらに熱交換して酸素含有ガスを予熱した後、熱回収した燃焼排ガスを排出し、前記改質ガスと予熱した酸素含有ガスを混合して加熱炉で燃焼させることを特徴とする。

【0007】(3) 前記(1)または(2)において、燃焼排ガスで改質触媒層を間接加熱することを特徴とする。

(4) 前記(1)または(2)において、燃焼排ガスで改質触媒層を直接加熱し、燃焼排ガス頭熱を改質触媒層に蓄熱し、該蓄熱熱量をもって水蒸気を添加した燃料ガスを予熱すると同時に水蒸気改質することを特徴とする。

ここで、燃料ガスとはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、アセチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの炭化水素ガスを1種又は2種以上含有する気体燃料で、具体的にはコークス炉ガス、LPG、天然ガス、都市ガスが挙げられる。また、酸素含有ガスとは空気、酸素富化した空気である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、炭化水素の水蒸気改質反応が吸熱反応であることに着目し、従来回収が困難であった700°C以上の排ガス頭熱を効率よく回収するとともに燃料ガスを改質して熱量を高めることを特徴とする。さらに水蒸気改質反応の炭素析出抑制機構に注目し、従来困難であった燃料予熱を300°C以上に予熱することを可能ならしめることを特徴とする。また、本発明の方法は、加熱炉排ガス頭熱を水蒸気改質と酸素含有ガス予熱の2段階で回収することから、従来の空気予熱だけの排ガス頭熱回収に比べて熱回収量が多く、従って大気放散する排ガス温度を200°C付近にまで低下させ

ことができる。さらに、900°C以上に高温化した加熱炉排ガスをそのまま水蒸気改質の熱源として使用できることから、従来の空気希釈による高温排ガス冷却の必要がなく、排ガス頭熱を効率的に回収することができる。

【0009】以下に本発明の排ガス頭熱回収方法を詳細に説明する。製鉄所の加熱炉における燃料ガスは、コークス炉ガス、LPG、天然ガスの1種または2種以上からなり、さらに、高炉ガス、転炉ガス、空気、窒素と混合して使用する場合もある。これらの混合ガス燃料を水蒸気改質する場合は、燃料ガス組成を分析し、燃料ガスの単位標準体積に含まれる炭化水素成分の炭素原子総数を求め、それと同数以上3倍以下のモル数の水蒸気を、単位標準体積の燃料ガスに混合して水蒸気改質を行う。ここで、炭素原子総数と同数以上のモル数の水蒸気を添加するのは、改質反応を進行させるために反応当量以上の水蒸気を添加する必要があるため、炭素原子総数の3倍以下のモル数に水蒸気添加量を制限するのは、添加する水蒸気の製造コストが排ガス頭熱回収による省エネメリットを上回るためである。

【0010】なお、熱分解により上記の炭化水素を生成する燃料であれば、熱分解後のガスを水蒸気改質できるので、本発明の排ガス頭熱回収方法は液体、固体燃料についても適用できる。対象となる液体・固体燃料は具体的にはメタノール、灯油、軽油、ナフサ、重油、石炭があげられる。製鉄所の加熱炉および熱処理炉とは、具体的には熱間圧延工程および板厚・形鋼・棒鋼・線材・鋼管・薄板・電磁鋼板の各製造工程、さらには鍛造工程に設置される加熱炉および熱処理炉を指す。

【0011】水蒸気改質は、石油精製プロセス、ガス製造プロセスにおける水素や都市ガスの製造に利用される普及技術で、ナフサ、コークス炉ガス、LPGなどを800～1000°Cの高温で改質する。間接加熱式、水蒸気改質器は、「化学工学協会編集、プロセス設計シリーズ、第3巻」の89頁に示されるように、耐火レンガで内張りされた箱形または縦長円筒形の炉の中に、改質触媒を充填した外径100～160mm、長さ10～13mの複数本の触媒管を垂直に配置した構造となっている。ナフサなどの改質原料は、水蒸気と混合後に触媒管内を流通し、熱を吸収しながら改質反応によって水素、一酸化炭素、二酸化炭素を生成する。改質器の炉内には、触媒管を加熱するためのバーナが側壁、あるいは上・下壁面に設置され、例えば重油、LPG、天然ガス、ナフサなどを当該バーナで燃焼し、炉内雰囲気温度を1000～1500°Cに加熱して、炉内雰囲気ガスからの対流伝熱、および炉壁と火炎からの輻射伝熱によって触媒管表面を800～1000°Cに加熱する。従って改質器の炉内構造は、900°C以上1500°C以下の加熱炉高温排ガスに十分耐えうる構造となっており、金属製の空気予熱用熱交換器の場合のように、排ガスを900°C

内を流通し、熱を吸収しながら改質反応によって水素、一酸化炭素、二酸化炭素を生成する。改質器の炉内には、触媒管を加熱するためのバーナが側壁、あるいは上・下壁面に設置され、例えば重油、LPG、天然ガス、ナフサなどを当該バーナで燃焼し、炉内雰囲気温度を1000～1500°Cに加熱して、炉内雰囲気ガスからの対流伝熱、および炉壁と火炎からの輻射伝熱によって触媒管表面を800～1000°Cに加熱する。従って改質器の炉内構造は、900°C以上1500°C以下の加熱炉高温排ガスに十分耐えうる構造となっており、金属製の空気予熱用熱交換器の場合のように、排ガスを900°C

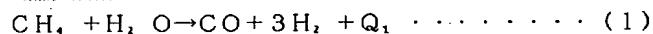
未満に空氣希釈・冷却する必要はない。

〔0012〕蓄熱式水蒸気改質器では、水蒸気改質触媒を充填したチャンバー内に高温の燃焼ガスを導入して触媒を直接加熱した後、高温の燃焼ガスのチャンバーへの供給を遮断し、代わりにLPGなどの改質原料ガスを水蒸気とともにチャンバー内に供給し、触媒に蓄積された顯熱をもって水蒸気改質反応の吸熱反応を行なわせる。このように、触媒加熱(ヒート)と改質ガス製造(メーク)を遮断的に交互に行なうのが蓄熱式水蒸気改質の特徴である。ヒート期における燃焼ガスが常圧なため、チャンバー内はヒート期、メーク期ともほぼ大気圧で操業される。このため蓄熱式水蒸気改質器は、高圧で操業された間接加熱式水蒸気改質器に比べて反応器が大型となり、設備費が割高となる。また、ヒート期、メーク期のガス切換え操作の複雑さもあり、現在では間接加熱式水蒸気改質器が主流を占めている。

【0013】しかしながら、改質原料ガス中に硫黄分が多い場合は、間接加熱式改質器では触媒の劣化が経時に進み、最終的には触媒の活性が維持できなくなる。これに対し蓄熱式水蒸気改質器では、マーク期に触媒表面に硫黄などの被毒物質が付着しても、ヒート期に高温燃焼ガス中の未燃酸素によって触媒被毒物質を燃焼除去し、触媒を再生することができるので、比較的高濃度の硫黄を含む原料ガスでも改質処理できるという特徴がある。よって、コークス炉ガスなどの硫黄分の多い改質原料ガスを用いる場合は、蓄熱式水蒸気改質法が優位となる。

〔0014〕水蒸気改質の触媒は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルテニウム、ロジウムなどの金属を、アルミナ、シリカ、マグネシアなどの酸化物セラミック体に担持させたものを用い、さらにウラン、アルカリ、アルカリ土類金属の酸化物を添加する場合もある。

【0015】本発明は、600～1500°Cの加熱炉排ガスの頭熱を、燃料ガス中の炭化水素を水蒸気改質する際の吸熱反応により改質ガスの燃焼潜熱量として回収：



メタンの燃焼潜熱量は1モル当たり890kJで、理論燃焼温度（常温燃料を理論燃焼空気量の常温空気と完全燃焼させる場合の最高到達温度）は2051°Cである。これに対し1モルの一酸化炭素と3モルの水素の燃焼潜熱合計は $283 + 3 \times 286 = 1141\text{kJ}$ となり

(1) 式の  $Q_1$  は  $-251\text{ kJ/mol}$  と負の値になつて、(1) 式が吸熱反応であることを示す。すなはち 1 モルのメタンが 1 モルの水蒸気と反応する際には、外部より  $251\text{ kJ}$  の熱エネルギーを吸収し、燃焼潜熱量が  $251\text{ kJ}$  増加した一酸化炭素と水素の混合ガスを生成する。

〔0018〕また、一酸化炭素と水素の理論燃焼温度はそれぞれ2389°C、2254°Cであり、メタンの理論燃焼温度より高い。メタンを燃焼するより水素、一酸化

- \* 蔡積し、改質ガスを燃焼する際に加熱炉内で放することにより、排ガスの顕熱を加熱炉で循環再利用することを特徴とする。まず燃料ガスを水蒸気改質する際に、600～1500°Cの加熱炉排ガスから改質反応熱が奪われ、改質器出側の排ガス温度は300～900°Cに低下する。さらに300～900°Cの排ガスを酸素含有ガスと熱交換することにより、大気放散される排ガス温度を200°C付近にまで低下させることができる。このように水蒸気改質と酸素含有ガス予熱の2段で回収された排ガス顕熱は、改質ガスの燃焼時に燃料ガス顕熱、燃焼潜熱、酸素含有ガス顕熱の三形態で、加熱炉での燃焼、加熱に循環再利用される。従って従来の空気予熱だけの排ガス顕熱回収に比べ、より多くの排ガス顕熱が回収できる。

【0016】排ガス温度を100°C以下に低下させることも技術的には可能であるが、酸露点の問題などにより熱交換器などの設備が複雑化、巨大化するため、実用的、あるいは経済的には、排ガスの大気放散温度を180~250°Cまで低下させるのが限界である。加熱恒の

20 排ガス温度が600°Cを下回る場合は、従来の燃焼用空気予熱だけで排ガスの大気放散温度を200°C前後に低下できることから、水蒸気改質による排ガス顕熱回収機構を付加する必要が無い。また、加熱炉の内張りに使用される耐火レンガの耐久性を考慮すると、従来の加熱炉の場合も、改質ガスと予熱酸素含有ガスを燃焼する本発明の加熱炉の場合も、加熱炉の雰囲気温度や排ガス温度が1500°Cを超えることはほとんどない。製鉄所の加熱炉で改質ガスを燃焼させる場合、燃料供給配管やバルブなどの配管部品の耐熱限界を考慮すると、改質ガスの

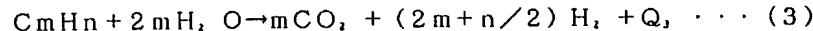
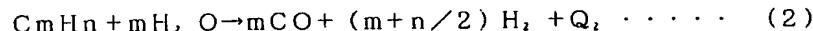
30 温度は900°C未満であることが望ましい。

【0017】水蒸気改質反応をメタンを例に詳細に説明する。メタンの水蒸気改質反応は(1)式で表され、1モルのメタンと1モルの水蒸気から1モルの一酸化炭素と3モルの水素が生成される。

炭素を燃焼する方が、火炎温度や加熱炉炉内温度が高くなる。その結果、炉内雰囲気と被加熱物との温度差が拡大し、被加熱物への輻射・対流伝熱効率が向上する。実際には、本発明の実施前後で加熱炉炉内温度をえずくに加熱炉を操業し、排ガス顯熱回収量の増加は、加熱炉の燃料消費量の減少という効果となって現れる。

【0019】(1)式の反応は平衡反応であるため、反応温度・圧力条件に応じて、生成ガス中に未反応のメタンや水蒸気が残存する。また出発物質の組成も生成ガス組成に影響する。工業用の加熱炉燃料ガス中には窒素、二酸化炭素などの不活性ガスや酸素も含まれており、炭化水素成分もメタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、アセチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどが混在している。

【0020】炭化水素の水蒸気改質反応については以下  
の一般式で表すことができ、(2)式は一酸化炭素生成\*



複雑な組成の工業用加熱炉燃料ガスを出発物質とする水蒸気改質反応においては、生成ガス組成の予測は容易ではない。以下に、実施例に基づいて、生成ガス性状や加熱炉燃料原単位削減効果について説明する。

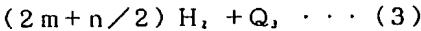
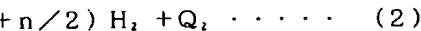
### 【0021】

#### 【実施例】

(実施例1) 以下、本発明を具体化した実施例を図1、図3に従って説明する。従来の製鉄所の熱間圧延工程の再熱炉では、図3に示すように  $1 \text{ Nm}^3$  の常温コークス炉ガス(燃焼潜熱量  $19.4 \text{ MJ/Nm}^3$ 、以下COGと略す)と  $550^\circ\text{C}$  に予熱した  $5.8 \text{ Nm}^3$  の空気を再熱炉で燃焼し、被加熱物である鋼材を  $700^\circ\text{C}$  から  $1200^\circ\text{C}$  に加熱していた。燃焼排ガスは侵入空気とともに  $900^\circ\text{C}$  で加熱炉から排出され、排ガス熱交換器で常温空気と熱交換したのち、 $570^\circ\text{C}$  で大気中に放散していた。図3の再熱炉では、 $1 \text{ Nm}^3$  のCOG当り  $0.023 \text{ トン}$  の鋼材を加熱しており、逆算すると  $1 \text{ トン}$  の鋼材を加熱するのに  $43.2 \text{ Nm}^3$  のCOGを必要としていた。

【0022】図1には本発明の加熱炉および水蒸気改質器のフローを示す。先ず  $1 \text{ Nm}^3$  の燃料COGに  $0.5 \text{ Nm}^3$  の水蒸気が添加される。合計  $1.5 \text{ Nm}^3$  の混合ガスは、 $1.8 \text{ Nm}^3$  の加熱炉排ガス1によって対向流型熱交換器2で  $500^\circ\text{C}$  まで予熱される。予熱後の燃料COGと水蒸気の混合ガス3は改質器4に導入される。改質器4はシェルアンドチューブ式熱交換器で、チューブ内にニッケルーアルミナ触媒が充填されている。混合ガス3はチューブ内の触媒充填層を通過しながら改質反応を起こし、反応に必要な熱量はチューブ外側を流れる  $900^\circ\text{C}$  の加熱炉排ガス5から供給される。COGと水蒸気は改質器出側では  $2.1 \text{ Nm}^3$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、燃焼潜熱量  $22.1 \text{ MJ}$  の改質ガス6となっており、改質前の※

\* 反応を、(3)式は過剰水蒸気存在下で進行する二酸化炭素生成反応を表す。



※混合ガス3の  $19.4 \text{ MJ}$  から燃焼潜熱量が約  $15\%$  増加している。改質ガス6及び予熱燃焼空気7を熱交換器8で熱交換し、両者とも  $613^\circ\text{C}$  に均熱化されて再熱炉9に供給され、バーナで燃焼される。再熱炉9では鋼材10を、図3の再熱炉9と同様に  $700^\circ\text{C}$  から  $1200^\circ\text{C}$  に加熱する。再熱炉9では  $1 \text{ Nm}^3$  のCOG当り  $0.030 \text{ トン}$  の鋼材が処理でき、1トンの鋼材を加熱するのに  $32.9 \text{ Nm}^3$  のCOGしか消費しない。図3の再熱炉9に比べて、単位鋼材重量当り約  $24\%$  の燃料原単位削減となっている。

【0023】図1の実施例では加熱炉排ガス5の全量が改質器4に導入され、改質反応の吸熱により  $900^\circ\text{C}$  から  $612^\circ\text{C}$  へと温度が低下する。改質器4を出た排ガス5は排ガス1と排ガス11に分割され、排ガス11は排ガス熱交換器12で加熱炉の常温燃焼空気13を  $544^\circ\text{C}$  まで予熱するのに利用される。図1の実施例では、大気放散される排ガス温度は排ガス熱交換器12の出側で  $200^\circ\text{C}$ 、COG・スチーム予熱器2の出側で  $240^\circ\text{C}$  となっており、図3の放散排ガス5の温度である  $570^\circ\text{C}$  に比べ、約  $350^\circ\text{C}$  の低温化が達成できている。

【0024】図1の改質器4前後で、ガス組成がどのように変化したかを表1に示す。改質前の燃料COGと水蒸気の混合ガス3では  $1.5 \text{ Nm}^3$  中  $0.57 \text{ Nm}^3$  (38%) を占めるにすぎない水素が、改質後の改質ガス6では  $2.1 \text{ Nm}^3$  中  $1.6 \text{ Nm}^3$  (74%) に増加した。同様に一酸化炭素についても、混合ガス3では  $1.5 \text{ Nm}^3$  中  $0.06 \text{ Nm}^3$  (4%) であったものが、改質ガス6では  $2.1 \text{ Nm}^3$  中  $0.3 \text{ Nm}^3$  (14%) に増加した。

### 【0025】

#### 【表1】

1

| COG       |                  | 改質COG   |                  |
|-----------|------------------|---------|------------------|
| 成 分       | 体積 $\text{Nm}^3$ | 成 分     | 体積 $\text{Nm}^3$ |
| $CH_4$    | 0.29             | $CH_4$  | 0.03             |
| $C_2 H_6$ | 0.03             | $H_2$   | 1.60             |
| $C_3 H_8$ | 0.01             | CO      | 0.30             |
| $H_2$     | 0.57             | $N_2$   | 0.02             |
| CO        | 0.06             | $CO_2$  | 0.10             |
| $N_2$     | 0.02             | $H_2 O$ | 0.09             |
| $CO_2$    | 0.02             |         |                  |
| $H_2 O$   | 0.50             |         |                  |
| 計         | 1.50             | 計       | 2.14             |

【0026】図3の従来式の再熱炉について鋼材1トン当りのエネルギー収支をとると、図4に示すようにな

り、大気放散される排ガス頭熱量は再熱炉全入熱量の19%を占め、多量のエネルギーが大気中に棄てられていることがわかる。このため鋼材1トンを700°Cから1200°Cに加熱するのに837MJの燃焼熱量が必要で、燃料COG量に換算して43.2Nm<sup>3</sup>が必要であった。

【0027】水蒸気改質器機構を付加した本発明の実施例の場合、図1のフロー図から図2のエネルギー収支が得られる。図4に比べ、排ガスからの回収熱量が増加し、このため大気放散される排ガス頭熱量が再熱炉全入熱量の6%へと減少した。その結果、鋼材1トンを700°Cから1200°Cに加熱するのに636MJ相当の燃焼熱量で済み、図4の必要燃焼熱量の76%の燃料で加熱炉の操業が可能となった。燃料体積にして鋼材1トン当たりCOGが約10Nm<sup>3</sup>削減され、この燃料原単位削減によって月産30万トンの処理能力を持つ図1の実施例の再熱炉では、年間約1万8千キロリットルの重油節減に相当する省エネルギーが達成できた。

【0028】上記実施例では本発明の排ガス頭熱回収方法を単独の加熱炉に適用しているが、隣接する一群の加熱炉の排ガス流路と燃料供給配管を統合することによって複数の加熱炉に同時に適用することができる。また、第一の加熱炉排ガスによって水蒸気改質した燃料を、第二の加熱炉で燃焼する方法も実施可能である。さらに加熱炉Aの排ガスにより水蒸気改質した燃料を加熱炉Bに供給し、加熱炉Bの排ガスにより水蒸気改質した燃料を加熱炉Aに供給するような交互運用も可能である。

【0029】(実施例2)図5には、本発明の第2の実施例を示す。実施例2は蓄熱式水蒸気改質法を採用した実施例である。加熱炉炉尻付近の排ガス煙道の垂直部の外側に蓄熱式水蒸気改質器4基14~17を設置し、約900°Cの排ガスを排ガス導入管18を通して前記蓄熱式水蒸気改質器に供給する。改質原料のCOGは、水蒸気とともに、原料ガス予熱器19で約300°Cに予熱され、予熱原料ガス供給配管20を経由して蓄熱式水蒸気改質器に供給される。ここで水蒸気は、元圧がゲージ圧6kg/cm<sup>2</sup>の飽和水蒸気であるが、原料ガス予熱器19に入る前に減圧され、さらに常温のCOGと混合されて、約85°C、1000mm水柱の混合ガスとして原料ガス予熱器19に供給されている。

【0030】原料ガス予熱器19を出た原料ガスは、予熱原料ガス供給配管20に設置された図示しない流路切替弁によって蓄熱式水蒸気改質器14、15、16、17のうちいずれか2基を選択して供給される。蓄熱式水蒸気改質器14と蓄熱式水蒸気改質器15は、40秒間隔で改質と蓄熱の交互切替運転を行っており、また、蓄熱式水蒸気改質器16と蓄熱式水蒸気改質器17も40秒間隔で改質と蓄熱の交互切替運転を行っている。蓄熱式水蒸気改質器14、15の運転周期と、蓄熱式水蒸気改質器16、17の運転周期は20秒ずれているため、

水蒸気改質反応後の燃料ガスは、絶えることなくヘッダー管25に供給され、加熱炉上部に設置された1本当たり300万kcal/hrの燃焼容量を持つ軸流バーナ10本で燃焼される。

【0031】以下に、ある時点での操業状況を図5を用いて説明する。蓄熱式水蒸気改質器14は改質モードに入って30秒が経過したところである。COG 1250 Nm<sup>3</sup>/hrと水蒸気630Nm<sup>3</sup>/hrが原料ガス予熱器19で予熱され、予熱原料ガス供給配管20を経由して蓄熱式水蒸気改質器14に供給されている。蓄熱式水蒸気改質器14への加熱炉煙道からの排ガス供給は、高温耐熱排ガス遮断弁21によって遮断されている。蓄熱式水蒸気改質器14の内部には、直径0.8m、高さ1mの空間に水蒸気改質触媒であるニッケルーアルミナが充填されており、原料ガスは当該触媒層内部で水蒸気改質反応し、2670Nm<sup>3</sup>/hrの改質ガスを生成する。

【0032】改質ガスは触媒層を約0.2秒で通過し、約800°Cの改質ガスとなって、改質ガス供給配管26を経由して原料ガス予熱器19に供給される。さらに改質ガスは、原料ガス予熱器19で原料COG、スチームと熱交換し、約600°Cに温度が下がった状態で燃料ヘッダー管25に供給される。蓄熱式水蒸気改質器16は、蓄熱式水蒸気改質器14に20秒遅れで改質モードに入ることから、水蒸気改質を開始してから10秒が経過したところである。蓄熱式水蒸気改質器16への加熱炉煙道からの排ガス供給は、高温耐熱排ガス遮断弁23によって遮断されている。

【0033】蓄熱式水蒸気改質器16でも蓄熱式水蒸気改質器14と同様に2670Nm<sup>3</sup>/hrの改質ガスを生成され、改質ガスは、改質ガス供給配管26、原料ガス予熱器19を経由して燃料ヘッダー管25に供給され、バーナで燃焼されている。この間、蓄熱式水蒸気改質器15、17へは900°Cの加熱炉排ガスが供給され、直径0.8m、高さ1mの空間に充填された水蒸気改質触媒を加熱している。排ガス遮断弁22、24は遠隔操作で開放状態に制御されている。触媒を排ガスで加熱している間は、同時に排ガス中に2~10%含まれる未燃酸素によって、触媒表面に付着した硫黄分などを燃焼除去している。

【0034】加熱炉煙道垂直部での排ガスの圧力はほぼ大気圧に等しいので、蓄熱式水蒸気改質器15、17の内部を排ガスが通過できるよう、排ガス吸引プロア27によって排ガスを吸引している。排ガス吸引プロア内側の排ガスは約600°Cに温度が低下している。排ガス吸引プロア出側の排ガスは、排ガス配管28を通して加熱炉排ガス煙道に戻される。上記の記述において、蓄熱式水蒸気改質器14、16に供給されるCOGの量は、平均的な操業においては1250Nm<sup>3</sup>/hrであるが、最高3100Nm<sup>3</sup>/hrまで増加することができる。

その際の水蒸気量は  $1570 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  である。

## 【0035】

【発明の効果】本発明の排ガス顕熱回収方法は省エネルギー技術であり、排ガス顕熱の約80%を回収して、大気放散する排ガス温度を  $200^{\circ}\text{C}$  付近にまで低減する。排ガスの熱交換により燃焼用空気を  $400\sim600^{\circ}\text{C}$  に予熱するだけの従来の排ガス顕熱回収方法に比べ、本発明の熱回収率は20~40%向上し、加熱炉燃料原単位が24%削減できる。空気予熱を行わない場合に比べると5%の燃料原単位削減が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の設備構成、物質フロー、およびエネルギーフローを示した図。

【図2】本発明の再熱炉のエネルギー収支を示す図。

【図3】従来の製鉄所の熱間圧延工程の再熱炉の設備構成、物質フロー、およびエネルギーフローを示した図。

【図4】従来の再熱炉のエネルギー収支を示す図。

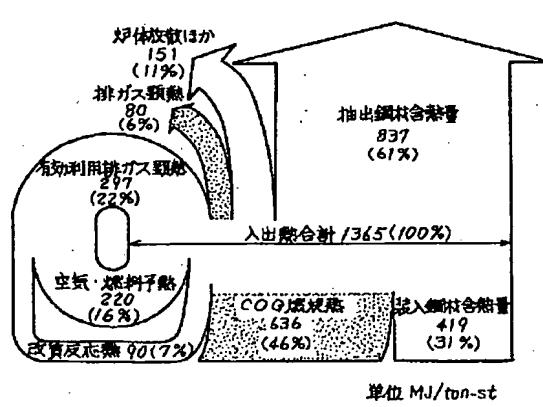
【図5】本発明の実施例2の設備構成、ガス流れを示す図である。

## 【符号の説明】

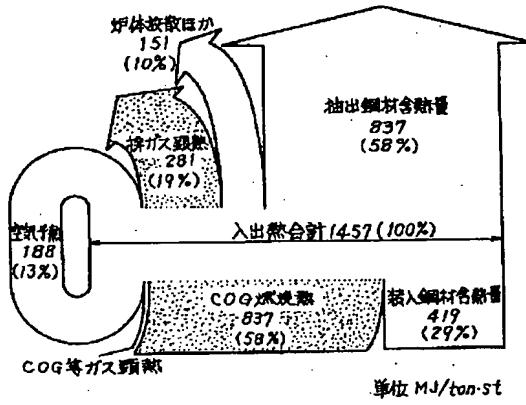
1 改質器出側の加熱炉排ガスの一部分

- \* 2 COG・スチーム予熱器
- 3 COGと水蒸気の混合ガス
- 4 水蒸気改質器
- 5 加熱炉出側排ガス
- 6 改質ガス
- 7 予熱燃焼空気
- 8 燃焼空気予熱器
- 9 再熱炉
- 10 鋼材
- 11 改質器出側の加熱炉排ガスの一部分
- 12 排ガス熱交換器
- 13 常温燃焼空気
- 14、15、16、17 蓄熱式水蒸気改質器
- 18 排ガス導入管
- 19 原料ガス予熱器
- 20 予熱原料ガス供給配管
- 21、22、23、24 排ガス遮断弁
- 25 燃料ヘッダー管
- 26 改質ガス供給配管
- 27 排ガス吸引プロア
- 28 排ガス配管

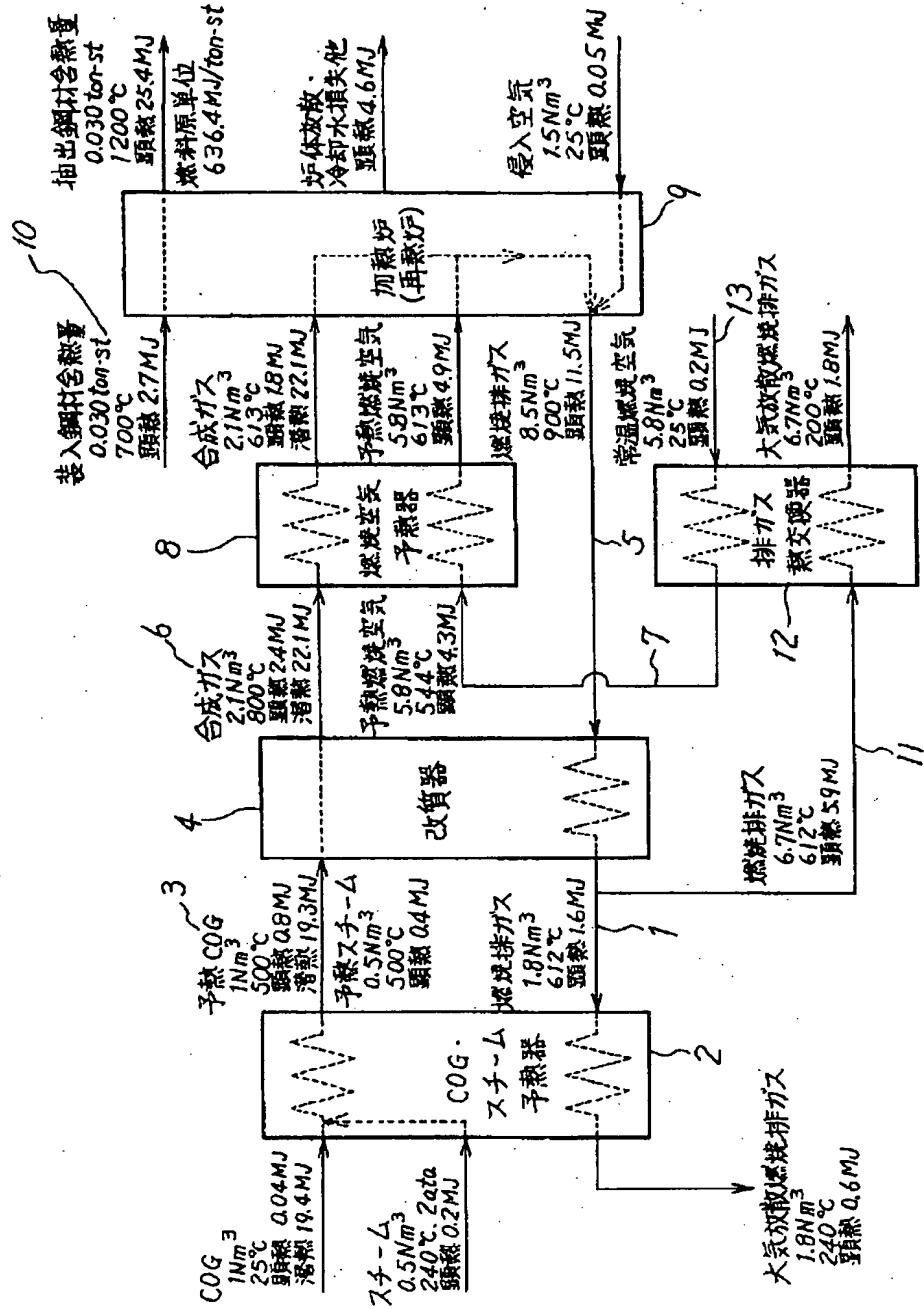
【図2】



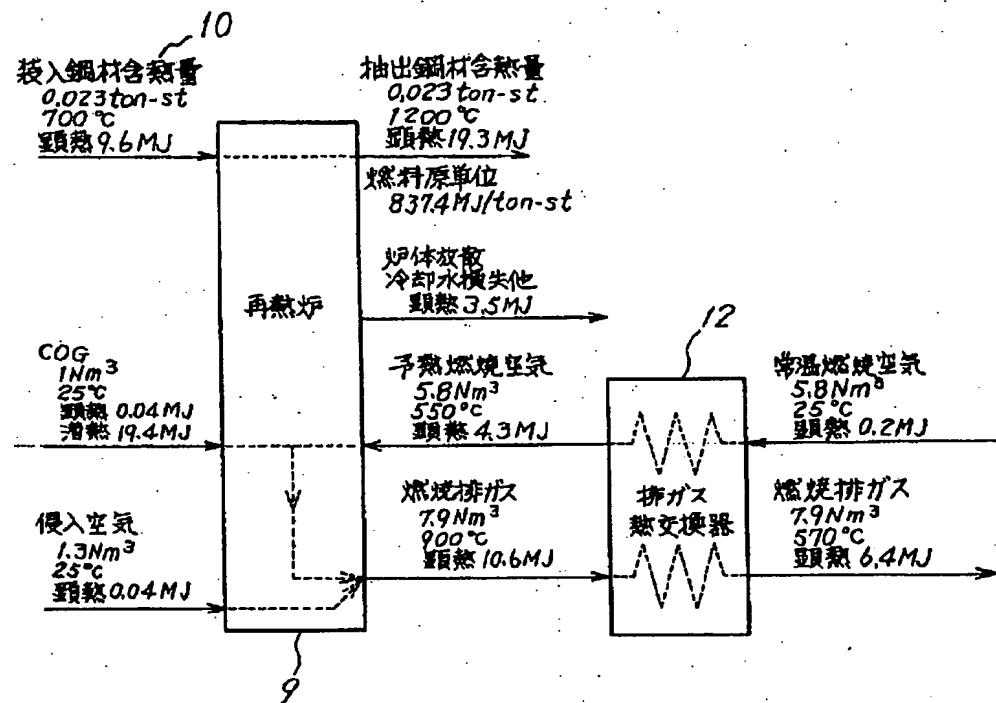
【図4】



[図1]



〔図3〕



【図5】

